

①⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 39 39 503 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 39 39 503.0
㉑ Anmeldetag: 30. 11. 89
㉒ Offenlegungstag: 6. 6. 91

㉓ Int. Cl.⁵:
C 07 D 231/14
A 01 N 43/56
C 07 D 231/54
A 01 N 59/00
// C07F 7/10

DE 39 39 503 A 1

㉔ Anmelder:
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

㉕ Erfinder:
Rösch, Wolfgang, Dr., 6000 Frankfurt, DE; Sohn,
Erich, Dr., 7300 Esslingen, DE; Bauer, Klaus, Dr., 6450
Hanau, DE; Bieringer, Hermann, Dr., 6239
Vockenhausen, DE

㉖ Neue Pyrazoline zum Schutz von Kulturpflanzen gegenüber Herbiziden

DE 39 39 503 A 1

Beschreibung

Bei der Anwendung von Herbiziden können unerwünschte, nicht tolerierbare Schäden an Kulturpflanzen auftreten. Besonders bei der Applikation von Herbiziden nach dem Auflaufen der Kulturpflanzen besteht daher oft das Bedürfnis, das Risiko einer möglichen Phytotoxizität zu vermeiden.

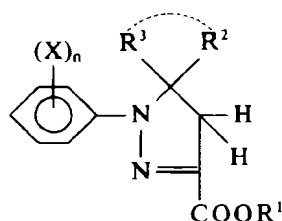
Solche Verbindungen, die die Eigenschaften besitzen, Kulturpflanzen gegen phytotoxische Schäden durch Herbizide zu schützen, ohne die eigentliche herbizide Wirkung dieser Mittel zu beeinträchtigen, werden "Anti-dot" oder "Safener" genannt.

Verschiedene Verbindungen wurden für diese Anwendung bereits beschrieben (vgl. z. B. EP-A 1 52 006 und EP-A 01 74 562).

In der deutschen Patentanmeldung P-38 08 896.7 wurden 1-Phenyl- und 1-(Pyrid-2-yl)-pyrazolderivate als Safener vorgeschlagen.

Die Anwendung von Alkoxy-pyrazolinen als Safener wurde in der deutschen Patentanmeldung P 39 23 649.8 (HOE 89/F 235) vorgeschlagen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind kulturpflanzen-schützende Mittel, welche 4,5-Pyrazolin-3-carbonsäureesterderivate der Formel (I),



worin

X unabhängig voneinander Halogen oder Halogenalkyl,

n eine ganze Zahl von 1 bis 3,

R¹ Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Trialkylsilyl, Trialkylsilylmethyl oder Alkyloxyalkyl,

R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, C₃–C₆-Cycloalkyl, Alkenyl, Alkynyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxy-carbonyl, Alkyl-carbonyl, Alkylaminocarbonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Halogen oder Cyano bedeuten, wobei die Reste R² und R³ mit dem 5-C-Atom des Pyrazolinrings einen Ring bilden können,

enthalten.

Die Formel (I) umfaßt dabei alle möglichen geometrischen Isomeren und Stereoisomeren. In Formel (I) bedeuten Halogen Fluor, Chlor, Brom oder Jod, Alkyl geradkettiges, verzweigtes oder cyclisches Alkyl, Alkenyl geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl, wobei die Doppelbindung an beliebiger Stelle im Alkenylrest vorliegen kann und Alkynyl geradkettiges oder verzweigtes Alkynyl, wobei auch hier die Dreifachbindung beliebig im Alkynylrest lokalisiert sein kann, Halogenalkyl ein- oder mehrfach durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxyalkyl und Hydroxyalkyl ein- oder mehrfach durch Alkoxy bzw. Hydroxy substituiertes Alkyl. Die genannten Bedeutungen für Alkyl gelten auch für die in Kombinationen wie Alkyloxyalkyl, Alkyloxy-carbonyl und Alkylaminocarbonyl enthaltenen Alkylreste.

Von besonderem Interesse sind erfindungsgemäße Mittel mit Verbindungen der Formel (I), worin

X unabhängig voneinander Halogen oder C₁–C₄-Halogenalkyl,

n eine ganze Zahl von 1 bis 3,

R¹ C₁–C₆-Alkyl, C₃–C₆-Cycloalkyl, Tri-(C₁–C₄-alkyl)-silyl, Tri-(C₁–C₄-alkyl)silylmethyl oder (C₁–C₆-Alkoxy)-C₁–C₆-alkyl,

R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁–C₆-Alkyl, C₂–C₆-Alkenyl, C₂–C₆-Alkynyl, C₃–C₆-Cycloalkyl, C₁–C₆-Halogenalkyl, Mono- oder Di-(C₁–C₄-Alkoxy)-C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₆-Hydroxyalkyl, (C₁–C₆-Alkyl)carbonyl, Mono- oder Di-(C₁–C₄-alkyl)amino-carbonyl, Cyano, Halogen, (C₁–C₁₂-Alkyl)-oxycarbonyl, Phenyl oder Phenyl, das durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Alkoxy oder Cyano substituiert ist,

bedeuten.

Halogenalkyl bedeutet bevorzugt Trifluormethyl, 2-Chlorethyl, 1,1,2,2-Tetrafluorethyl oder Hexafluorpropyl; Halogen ist bevorzugt Fluor, Chlor oder Brom.

Alkyl steht bevorzugt für einen der Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, die Butyl-, Pentyl- und Hexylisomeren, Cyclopentyl und Cyclohexyl.

Alkenyl bedeutet bevorzugt einen der Reste Vinyl, 1-Propen-1-yl, 1-Propen-2-yl, die Butenyl-, Pentenyl- und Hexenylisomeren.

Alkynyl steht bevorzugt für Ethinyl, 1-Propinyl oder 2-Propinyl.

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Mittel mit Verbindungen der Formel (I), worin

X unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom oder Trifluormethyl, vorzugsweise jeweils in 2- oder 4-Position, n 2 oder 3,

R¹ C₁—C₄-Alkyl oder (C₁—C₄-Alkoxy)-C₁—C₄-alkyl,

R² Wasserstoff, C₁—C₄-Alkyl, C₂—C₄-Alkenyl,

R³ C₁—C₄-Alkyl, C₃—C₄-Alkenyl, C₂—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, Mono- oder Di-(C₁—C₄-Alkoxy)-C₁—C₄-alkyl, C₁—C₄-Hydroxyalkyl, Mono- oder Di-(C₁—C₄-alkyl)-aminocarbonyl, Cyano, (C₁—C₁₂-Alkyl)-oxy-carbonyl, Phenyl oder Phenyl, das ein- oder mehrfach durch Halogen, insbesondere Fluor oder Chlor, substituiert ist,

bedeuten.

Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Mittel mit Verbindungen der Formel (I), worin

X unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom oder Trifluormethyl, vorzugsweise in 2- oder 4-Position im Phenylring,

n 2 oder 3,

R² Wasserstoff, C₁—C₄-Alkyl, C₂—C₄-Alkenyl oder C₂—C₄-Alkyl,

R³ C₁—C₄-Alkyl, das unsubstituiert oder ein oder mehrfach durch Halogen substituiert ist, (C₁—C₁₂-Alkyl)-oxy-carbonyl oder Cyano

bedeuten.

Die Verbindungen der Formel (I) sind zum Teil aus WO 88/06583 als Vorprodukte zur Herstellung von Insektiziden bekannt und können analog den dort beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Die Safenerwirkung der Verbindungen der Formel (I) ist nicht bekannt gewesen.

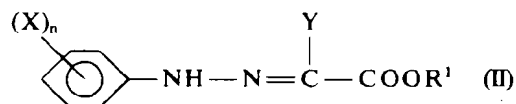
Gegenstand der Erfindung sind auch nicht vorbeschriebene Verbindungen der genannten Formel (I), in der

R¹ Cycloalkyl, bevorzugt C₃—C₆-Cycloalkyl, Trialkylsilyl, Trialkylsilylmethyl oder Alkyloxyalkyl, bevorzugt (C₁—C₆-Alkoxy)-C₁—C₆-alkyl bedeutet oder Verbindungen der Formel (I), in der

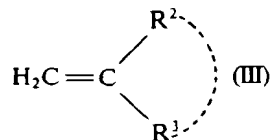
(X)_n 2 oder 3 Reste am Phenylring, vorzugsweise zwei Reste in 2,3- oder 2,4-Position, insbesondere in 2,4-Position am Phenylring, aus der Gruppe Halogen und Halogenalkyl, wie z. B. C₁—C₄-Halogenalkyl, vorzugsweise die Reste 2,4-Cl₂, 2,4-F₂, 2,4-Br₂, 2-Cl-4-F, 2-F-4-Cl, 2,4-(CF₃)₂, 2-CF₃-4-Cl, 2-Cl-4-CF₃, 2-F-4-CF₃, 2-CF₃-4-F, 2-CF₃-4-Br, 2-Br-4-CF₃, insbesondere 2,4-Cl₂

bedeuten.

Die obengenannten Verbindungen der Formel (I) können beispielsweise hergestellt werden, indem man eine Verbindung der Formel (II),



worin Y für Chlor oder Brom steht und (X)_n und R¹ die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit Olefinen der Formel (III),



worin R² und R³ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

umsetzt.

Die Komponenten können äquimolar oder im Überschuß der Verbindungen der Formel (III) eingesetzt werden, zweckmäßigerweise im molaren Verhältnis von 1 : 1,05 bis 1 : 20, bevorzugt im molaren Verhältnis 1 : 1,1 bis 1 : 5.

Die Verbindungen der Formel (II) sind zum Teil bekannt oder können nach üblichen Verfahren synthetisiert werden. Sie lassen sich beispielsweise aus den entsprechenden Anilinen durch Diazotieren und Kuppeln mit den entsprechenden 2-Chlor-Acetessigestern erhalten. Die Verbindungen der Formel (III) sind ebenfalls nach üblichen Verfahren zugänglich, zum Beispiel durch Wittig-Olefinierung der entsprechenden Ketone oder Aldehyde der Formel R₂COR₃.

Die Umsetzung der Verbindungen der Formeln (II) und (III) wird in der Regel zwischen 0 und 150°C, vorteilhaft zwischen 20 und 100°C, gegebenenfalls in Gegenwart einer organischen Base, wie sterisch gehinderte Amine, z. B. Triethylamin oder Pyridin, oder einer anorganischen Base, wie z. B. Kaliumcarbonat, Kaliumhydroxyd oder Natriumcarbonat, mit oder ohne Gegenwart eines organischen Lösungsmittels, wie gegebenenfalls eines halogenierten aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffs oder eines Ethers, beispielsweise des Lö-

ungsmittels Toluol, Xylol, Dichlorethan, Dimethoxyethan, Di- oder Triglyme, Cyclohexan, Petrolether oder Chlorbenzol, durchgeführt.

Basen und Lösungsmittel sind nur beispielhaft aufgezählt, ohne daß das Verfahren auf diese Beispiele beschränkt ist.

Die Verbindungen der Formel (I) haben die Eigenschaft, phytotoxische Nebenwirkungen von Herbiziden beim Einsatz in Nutzpflanzenkulturen zu vermindern oder ganz zu verhindern. Die Verbindungen der Formel (I) sind in der Lage, schädliche Nebenwirkungen der Herbizide weitgehend oder völlig aufzuheben, ohne die Wirksamkeit dieser Herbizide gegen Schadpflanzen zu schmälern. Das Einsatzgebiet herkömmlicher Herbizide kann durch Zugabe der Safenerverbindung der Formel (I) ganz erheblich vergrößert werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren zum Schutz von Kulturpflanzen gegen phytotoxische Nebenwirkungen von Herbiziden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Pflanzen, Pflanzensamen oder Anbauflächen mit einer Verbindung der Formel (I) vor, nach oder gleichzeitig mit einem Herbizid behandelt.

Herbizide, deren phytotoxische Nebenwirkungen mittels der Verbindungen der Formel (I) herabgesetzt werden können, sind z. B. Carbamate, Thiocarbamate, Halogenacetanilide, substituierte Phenoxy-, Naphthoxy- und Phenoxyphenoxy-carbonsäurederivate sowie Heteroaryloxyphenoxy-carbonsäurederivate wie Chinolyloxy-, Chinoxalyloxy-, Pyridyloxy-, Benzoxazolyloxy-, Benzthiazolyloxy-phenoxy-carbonsäureester und ferner Cyclohexandion-derivate. Bevorzugt hiervon sind Phenoxyphenoxy- und Heteroaryloxyphenoxy-carbonsäureester und strukturelle Analoga wie Benzylphenoxy-carbonsäureester. Als Ester kommen hierbei insbesondere niedere Alkyl-, Alkenyl- und Alkinylderivate in Frage.

Beispielsweise seien, ohne daß dadurch eine Beschränkung erfolgen soll, folgende Herbizide genannt:

A) Herbizide vom Typ der Phenoxyphenoxy- und Heteroaryloxyphenoxy-carbonsäure-(C₁—C₄)-alkyl-, (C₂—C₄)-alkenyl- oder (C₃—C₄)-alkinylderivate wie 2-(4-(2,4-Dichlorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester, 2-(4-(4-Brom-2-chlorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester, 2-(4-(4-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester, 2-(4-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester, 2-(4-(2,4-Dichlorbenzyl)-phenoxy)-propionsäuremethylester, 2-Isopropylideneaminooxyethyl(R)-2-[4-(6-chlorquinoxalin-2-yloxy)-phenoxy]-propionat (Propaquizafop), 4-(4-(4-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-pent-2-en-säureethylester, 2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy)-propionsäureethylester, 2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy)-propionsäurepropargylester, 2-(4-(6-Chlorbenzoxazol-2-yloxy)-phenoxy)-propionsäureethylester, 2-(4-(6-Chlorbenzthiazol-2-yl-oxy)-phenoxy)-propionsäureethylester, 2-(4-(3-Chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester, 2-(4-(5-Trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäurebutylester, 2-(4-(6-Chlor-2-chinoxalyloxy)-phenoxy)-propionsäureethylester, 2-(4-(6-Fluor-2-chinoxalyloxy)-phenoxy)-propionsäureethylester, 2-(4-(5-Chlor-3-fluorpyridyl-2-oxy)-phenoxy)-propionsäurepropargylester, 2-(4-(6-Chlor-2-chinolyloxy)-phenoxy)-propionsäureethylester, 2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy)-propionsäuretrimethylsilylmethylester, 2-(4-(3-Chlor-5-trifluormethoxy-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäureethylester,

B) Chloracetanilid-Herbizide wie N-Methoxymethyl-2,6-diethyl-chloracetanilid, 2-Chlor-N-(2-ethyl-6-methylphenyl)-N-(2-methoxy-1-methyl-ethyl)-acetamid, N-(3-Methyl-1,2,4-oxdiazol-5-yl-methyl)-chloroessigsäure-2,6-dimethylanilid,

C) Cyclohexandion-derivate S-Ethyl-N,N-dipropylthiocarbamat oder S-Ethyl-N,N-diisobutylthiocarbamat,

D) Cyclohexandion-Derivate wie 2-(N-Ethoxybutyrimidoyl)-5-(2-ethylthiopropyl)-3-hydroxy-2-cyclohexan-1-on, 2-(N-Ethoxybutyrimidoyl)-5-(2-phenylthiopropyl)-3-hydroxy-2-cyclohexan-1-on oder 2-(1-Allyloxyimino-butyl)-4-methoxycarbonyl-5,5-dimethyl-3-oxocyclohexenol, 2-(N-Ethoxypropionamidoyl)-5-mesityl-3-hydroxy-2-cyclohexan-1-on (oder auch als 5-(2,4,6-Trimethylphenyl)-3-hydroxy-2-[1-(Ethoxyimino)-propyl]-cyclohex-2-en-1-on bezeichnet), 2-(N-Ethoxybutyrimidoyl)-3-hydroxy-5-(thian-3-yl)-2-cyclohexan-1-on, 2-[1-(Ethoxyimino)-butyl]-3-hydroxy-5-(2-H-tetrahydrothiopyran-3-yl)-2-cyclohexan-1-one (BASF 517), (±)-2-[(E)-3-chloroallyloxyiminopropyl]-5-(2-ethylthiopropyl)-3-hydroxycyclohex-2-enone (Clethodim).

Von den Herbiziden, welche erfindungsgemäß mit den Verbindungen der Formel (I) kombiniert werden können, sind bevorzugt die unter A) aufgeführten Verbindungen zu nennen, insbesondere 2-(4-(6-Chlorbenzoxazol-2-yl-oxy)-phenoxy)-propionsäureethylester, 2-(4-(6-Chlorbenzthiazol-2-yl-oxy)-phenoxy)-propionsäureethylester und 2-(4-(5-Chlor-3-fluorpyridyl-2-oxy)-phenoxy)-propionsäurepropargylester. Von den unter D) genannten Substanzen ist insbesondere 2-(N-Ethoxypropionamidoyl)-5-mesityl-3-hydroxy-2-cyclohexan-1-on von Bedeutung.

Das Gewichtsverhältnis Safener (Verbindung I) : Herbizid kann innerhalb weiter Grenzen variieren und ist vorzugsweise im Bereich von 1 : 10 bis 10 : 1, insbesondere 2 : 1 bis 1 : 10.

Die jeweils optimalen Mengen an Herbizid und Safener sind abhängig vom Typ des verwendeten Herbizids oder vom verwendeten Safener sowie von der Art des zu behandelnden Pflanzenbestandes und lassen sich von Fall zu Fall durch entsprechende Versuche ermitteln.

Haupteinsatzgebiete für die Anwendung der Safener sind vor allem Getreidekulturen (Weizen, Roggen, Gerste, Hafer), Reis, Mais, Sorghum, aber auch Baumwolle, Zuckerrüben, Zuckerrohr und Sojabohne.

Die Safener können je nach ihren Eigenschaften zur Vorbehandlung des Saatgutes der Kulturpflanze (Beizung der Samen) verwendet werden oder vor der Saat in die Saatfurchen eingebracht werden und vor, nach oder gleichzeitig zusammen mit dem Herbizid vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen angewendet werden. Voraufbehandlung schließt sowohl die Behandlung der Anbaufläche vor der Aussaat als auch die Behandlung der angesäten, aber noch nicht bewachsenen Anbauflächen ein.

Bevorzugt ist jedoch die gleichzeitige Anwendung des Safeners mit dem Herbizid in Form von Tankmischungen oder Fertigformulierungen.

Die Verbindungen der Formel (I) oder deren Kombination mit einem oder mehreren der genannten Herbizide bzw. Herbizidgruppen können auf verschiedene Art formuliert werden, je nachdem wie es durch die biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vorgegeben ist. Als Formulierungsmöglichkeiten kommen beispielsweise folgende in Frage:

Emulgierbare Konzentrate (EC), Emulsionen (EW), Suspensionskonzentrate (SC), Kapselsuspension (CS), wasserlösliche Konzentrate (SL), wasserlösliche Pulver (SP), wasserlösliche Granulate (SG), wasserdispergierbare Pulver (Spritzpulver) (WP), wasserdispergierbare Granulate (WG), ölmischbare Lösungen (OL), Stäubemittel (DP), Granulate (GR) in Form von Mikro-, Sprüh-, Aufzugs- und Adsorptionsgranulaten, ULV-Formulierungen, Mikrokapseln und Wachse.

Diese einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag, München, 4. Auflage 1986; van Falkenberg, "Pesticides Formulations", Marcel Dekker N. Y., 2nd Ed. 1972-73; K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd, London.

Die notwendigen Formulierungshilfsmittel wie Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N. J.; H. v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N. Y. 1950; McCutcheon's, "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N. J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N. Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxyaddukte", Wiss. Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag, München, 4. Aufl. 1986.

Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Kombinationen mit anderen pestizid wirksamen Stoffen, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z. B. in Form einer Fertigformulierung oder als Tankmix. Spritzpulver, die neben dem Wirkstoff außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Netzmittel, z. B. polyoxethylierte Alkylphenole, polyoxethylierte Fettalkohole und Fettamine, Alkan- oder Alkylbenzolsulfonate und Dispergiermittel, z. B. ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutyl-naphthalin-sulfonsaures Natrium oder auch oleylmethyltaurinsaures Natrium enthalten.

Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffes in einem organischen Lösungsmittel, z. B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen unter Zusatz von einem oder mehreren Emulgatoren hergestellt. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsaure Calcium-Salze wie Ca-dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylaryl-polyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyether, Sorbitanfettsäureester, Polyoxyethylensorbitanfettsäureester oder Polyoxethylensorbitester.

Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffes mit fein verteilten festen Stoffen, z. B. Talkum, natürlichen Tonen wie Kaolin, Bentonit, Pyrophillit oder Diatomeenerde. Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebemitteln, z. B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen, auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise — gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln — granuliert werden.

In der Regel enthalten die erfindungsgemäßen Formulierungen 1 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 90 Gew.-% Wirkstoff, d. h. Wirkstoff der Formel (I) oder Kombination des Wirkstoffes der Formel (I) mit dem Pflanzenschutzmittel (Herbizid).

In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z. B. etwa 10 bis 90 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentrationen kann die Wirkstoffkonzentration etwa 5 bis 80 Gew.-% betragen. Staubförmige Formulierungen enthalten meistens 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen etwa 2 bis 20 Gew.-%. Bei Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel, Füllstoffe usw. verwendet werden.

Daneben enthalten die genannten Wirkstoffformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Lösungsmittel, Füll- oder Trägerstoffe.

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Konzentrate gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z. B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und teilweise auch bei Mikrogranulaten mittels Wasser. Staubförmige und granuliert Zubereitungen sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt.

Mit den äußeren Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit, der Art des verwendeten Herbizids u. a. variiert die erforderliche Aufwandmenge der Verbindungen der Formel (I). Sie kann innerhalb weiter Grenzen schwanken, z. B. zwischen 0,005 und 10,0 kg/ha oder mehr Aktivsubstanz, vorzugsweise liegt sie jedoch zwischen 0,01 und 5 kg/ha.

Folgende Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung:

A. Formulierungsbeispiele

- Ein Stäubemittel wird erhalten, indem man 10 Gew.-Teile einer Verbindung der Formel (I) und 90 Gew.-Teile Talkum oder Inertstoff mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.
- Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man 25 Gew.-Teile einer

Verbindung der Formel (I), 64 Gew.-Teile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff, 10 Gew.-Teile ligninsulfonsaures Kalium und 1 Gew.-Teil oleoymethyltaurinsaures Natrium als Netz- und Dispergiermittel mischt und in einer Stiftmühle mahlt.

c) Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat wird erhalten, indem man 20 Gew.-Teile einer Verbindung der Formel (I) mit 6 Gew.-Teilen Alkylphenolpolyglykoether ([®]Triton X 207), 3 Gew.-Teilen Isotridecanolpolyglykoether (8 EO = 8 Ethylenoxyeinheiten) und 71 Gew.-Teilen paraffinischem Mineralöl (Siedebereich z. B. ca. 255 bis über 277°C) mischt und in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt.

d) Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus 15 Gew.-Teilen einer Verbindung der Formel (I), 75 Gew.-Teilen Cyclohexanon als Lösungsmittel und 10 Gew.-Teilen oxethyliertes Nonylphenol als Emulgator.

e) Ein in Wasser leicht emulgierbares Konzentrat aus einem Phenoxy-carbonsäureester und einem Antidot (10 : 1) wird erhalten aus

12,00 Gew.-% 2-[4-(6-Chlorbenzoxazol-2-yl-oxy)-phenoxy]-propionsäureethylester,

1,20 Gew.-% Verbindung der Formel (I),

69,00 Gew.-% Xylol,

7,80 Gew.-% dodecylbenzolsulfonsaurem Calcium,

6,00 Gew.-% ethoxyliertem Nonylphenol (10 EO) und

4,00 Gew.-% ethoxyliertem Rizinusöl (40 EO).

Die Zubereitung erfolgt wie unter Beispiel a) angegeben.

f) Ein in Wasser leicht emulgierbares Konzentrat aus einem Phenoxy-carbonsäureester und einem Antidot (1 : 10) wird erhalten aus

4,0 Gew.-% 2-[4-(6-Chlorbenzoxazol-2-yl-oxy)-phenoxy]-propionsäureethylester,

40,0 Gew.-% Verbindung der Formel (I),

30,0 Gew.-% Xylol,

20,0 Gew.-% Cyclohexanon,

4,0 Gew.-% dodecylsulfonsaurem Calcium und

2,0 Gew.-% ethoxyliertem Rizinusöl (40 EO).

g) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird erhalten, indem man

75 Gewichtsteile einer Verbindung der Formel (I),

10 Gewichtsteile ligninsulfonsaures Calcium,

5 Gewichtsteile Natriumaurylsulfat,

3 Gewichtsteile Polyvinylalkohol und

7 Gewichtsteile Kaolin

mischt, auf einer Stiftmühle mahlt und das Pulver in einem Wirbelbett durch Aufsprühen von Wasser als Granulierflüssigkeit granuliert.

h) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird auch erhalten, indem man

25 Gewichtsteile einer Verbindung der Formel (I),

5 Gewichtsteile 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium,

2 Gewichtsteile oleoymethyltaurinsaures Natrium,

1 Gewichtsteil Polyvinylalkohol,

17 Gewichtsteile Calciumcarbonat und

50 Gewichtsteile Wasser

auf einer Kolloidmühle homogenisiert und vorzerkleinert, anschließend auf einer Perlmühle mahlt und die so erhaltene Suspension in einem Sprühturm mittels einer Einstoffdüse zerstäubt und trocknet.

i) Ein nach üblichen Methoden hergestelltes Granulat besteht z. B. aus

2 – 15 Gew.-Teilen Wirkstoff der Formel (I) und

98 – 85 Gew.-Teilen inerstem Granulatmaterial, wie Attapulgit, Bimsstein und Quarzsand.

B. Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-methyl-5-dodecyloxycarbonylpyrazolin-3-carbonsäureethylester

31,8 g Methylacrylsäuredodecylester und 37,6 g Triethylamin werden auf 70°C erwärmt. Innerhalb einer halben Stunde läßt man zu dieser Mischung 14,8 g des 2,4-Dichlorphenylhydrazons von 2-Chlorglyoxalsäureethylester, Formel (II) mit $X^1 = X^2 = Y = Cl$, $R^1 = C_2H_5$ (IIa) in 50 ml Toluol zutropfen. Man rührt 4 h bei 80°C nach, saugt nach Abkühlen vom Niederschlag ab und engt im Vakuum schonend ein. Nach Säulenchromatographie (Laufmittel n-Heptan/Essigester 1 : 1) über Kieselgel erhält man 19,0 g des oben bezeichneten Pyrazolins als Öl

mit einem Brechungsindex von $n_D(20^\circ\text{C})$: 1,5198.

Beispiel 2

1-(2,3-Dichlorphenyl)-5-cyano-5-methyl-pyrazolin-3-carbonsäuremethylester

5

19,0 g Methylacrylnitril und 7,6 g Triethylamin werden auf 70°C erwärmt. Innerhalb einer halben Stunde läßt man zu dieser Mischung 14,8 g des 2,3-Dichlorphenylhydrazons von 2-Chlorglyoxalsäureethylester, (IIb), in 50 ml Dimethoxyethan zutropfen. Man rührt 4 h bei 80°C nach, saugt nach Abkühlen vom Niederschlag ab und engt im Vakuum schonend ein. Aus der Mutterlauge fällt ein farbloser Niederschlag (9,2 g) vom Schmelzpunkt $66-67^\circ\text{C}$ aus.

10

Beispiel 3

1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-methyl-5-ethoxycarbonyl-pyrazolin-3-carbonsäureethylester

15

22,8 g Methylacrylsäureethylester und 14,8 g Verbindung der Formel (IIa) (siehe Beispiel 1) werden auf $50-60^\circ\text{C}$ erwärmt. Innerhalb einer halben Stunde läßt man zu dieser Mischung 7,6 g Triethylamin zutropfen. Man rührt weitere 2 h bei 70°C nach, saugt nach Abkühlen vom Niederschlag ab und engt unter reduziertem Druck schonend ein. Man erhält 18,1 g blaßgelbes Öl; Brechungsindex: $n_D(20^\circ\text{C})$: 1,5651.

20

Beispiel 4

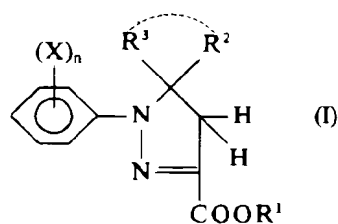
1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-methyl-5-phenyl-pyrazolin-3-carbonsäureethylester

25

23,7 g 2-Methylstyrol und 14,8 g Verbindung (IIa) (siehe Beispiel 1) werden zusammen mit 50 ml gesättigter wäßriger Natriumcarbonat-Lösung 4 h auf 80°C erhitzt. Anschließend wird die wäßrige Phase abgetrennt, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und unter reduziertem Druck eingeeengt. Nach Säulenchromatographie (Laufmittel n-Heptan/Essigester 1 : 1) über Kieselgel erhält man 6,9 g des oben bezeichneten Pyrazolins als farblosen Feststoff mit einem Schmelzpunkt von $87-89^\circ\text{C}$.

30

In der folgenden Tabelle 1 sind weitere Verbindungen der Formel (I) aufgeführt, die analog den Verfahren der Beispiele 1 bis 4 erhalten werden.



35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1

Pyrazoline der Formel (I)

| 5 | Beisp. Nr. | (X) _n | R ¹ | R ² | R ³ | n _D ²⁰ [Schmp.] |
|----|------------|--------------------------|--|---|---|---------------------------------------|
| | 5 | 2,4-Cl ₂ | C ₂ H ₅ | CH ₃ | C ₂ H ₅ | 1,5243 |
| | 6 | 2,4-Cl ₂ | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | |
| 10 | 7 | 2,4-Cl ₂ | C ₂ H ₅ | CH ₃ | n-C ₃ H ₇ | |
| | 8 | 2,4-Cl ₂ | C ₂ H ₅ | n-C ₃ H ₇ | n-C ₃ H ₇ | |
| | 9 | 2,4-Cl ₂ | C ₂ H ₅ | CH ₃ | i-C ₃ H ₇ | |
| | 10 | 2,4-Cl ₂ | C ₂ H ₅ | CH ₃ | t-C ₄ H ₉ | |
| | 11 | 2,4-Cl ₂ | C ₂ H ₅ | CH ₃ | CH ₂ -t-C ₄ H ₉ | |
| 15 | 12 | 2,4-Cl ₂ | C ₂ H ₅ | CH ₃ | CH ₂ Cl | 1,5325 |
| | 13 | 2,4-Cl ₂ | C ₂ H ₅ | CH ₃ | CH=CH ₂ | |
| | 14 | 2,4-Cl ₂ | C ₂ H ₅ | CH ₃ | C ₂ H ₄ OH | |
| | 15 | 2,4-Cl ₂ | C ₂ H ₅ | H | i-C ₃ H ₇ | |
| | 16 | 2,4-Cl ₂ | C ₂ H ₅ | H | i-C ₃ H ₅ | 1,5394 |
| 20 | 17 | 2,4-Cl ₂ | C ₂ H ₅ | H | CH(OCH ₃) ₂ | |
| | 18 | 2,4-Cl ₂ | C ₂ H ₅ | H | CH(OC ₂ H ₅) ₂ | |
| | 19 | 2,4-Cl ₂ | C ₂ H ₅ | CH ₃ | C ₂ H ₄ Cl | |
| | 20 | 2,4-Cl ₂ | C ₂ H ₅ | H | CH ₂ OC ₂ H ₅ | |
| | 21 | 2,4-Cl ₂ | C ₂ H ₅ | H | CH ₂ O-n-C ₄ H ₉ | |
| 25 | 22 | 2,4-Cl ₂ | C ₂ H ₅ | H | t-C ₄ H ₉ | |
| | 23 | 2,4-Cl ₂ | C ₂ H ₅ | H | C ₆ H ₅ | |
| | 24 | 2,4-Cl ₂ | C ₂ H ₅ | H | 4-Cl-C ₆ H ₄ | |
| | 25 | 2,4-Cl ₂ | C ₂ H ₅ | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | |
| | 26 | 2,4-Br ₂ | C ₂ H ₅ | CH ₃ | C ₆ H ₅ | |
| 30 | 27 | 2-Cl, 4-CF ₃ | C ₂ H ₅ | CH ₃ | C ₆ H ₅ | |
| | 28 | 2,4-Cl ₂ | C ₂ H ₅ | CH ₃ | 4-Cl-C ₆ H ₄ | |
| | 29 | 2,4-Cl ₂ | C ₂ H ₅ | H | CN | |
| | 30 | 2,4-Cl ₂ | C ₂ H ₅ | CH ₃ | CN | |
| | 31 | 2,4-Br ₂ | C ₂ H ₅ | CH ₃ | CN | |
| 35 | 32 | 2,4-Cl ₂ | C ₂ H ₅ | CH ₃ | Cl | |
| | 33 | 2,4-Cl ₂ | C ₂ H ₅ | CH ₂ Cl | Cl | |
| | 34 | 2,4-Cl ₂ | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | Cl | |
| | 35 | 2,4-Cl ₂ | C ₂ H ₅ | CH ₃ | CO ₂ CH ₃ | |
| | 36 | 2-CF ₃ , 4-Cl | C ₂ H ₅ | CH ₃ | CO ₂ C ₂ H ₅ | |
| 40 | 37 | 2,4-Cl ₂ | C ₂ H ₅ | CH ₃ | CO ₂ nC ₄ H ₉ | |
| | 38 | 2,4-Cl ₂ | C ₂ H ₅ | CH ₃ | CO ₂ iC ₄ H ₉ | 1,5503 |
| | 39 | 2,4-Br ₂ | C ₂ H ₅ | CH ₃ | CO ₂ C ₂ H ₅ | |
| | 40 | 2,4-Cl ₂ | (CH ₂) ₂ OCH ₃ | CH ₃ | CO ₂ CH ₃ | |
| | 41 | 2,3-Cl ₂ | C ₂ H ₅ | CH ₃ | CO ₂ CH ₃ | |
| 45 | 42 | 2-Cl, 4-CF ₃ | C ₂ H ₅ | CH ₃ | CO ₂ CH ₃ | |
| | 43 | 2-CF ₃ , 4-Cl | C ₂ H ₅ | CH ₃ | CO ₂ CH ₃ | 1,5420 |
| | 44 | 2,4-Br ₂ | C ₂ H ₅ | CH ₃ | CO ₂ CH ₃ | |
| | 45 | 2,4-Cl ₂ | C ₂ H ₅ | H | CO ₂ CH ₃ | |
| | 46 | 2,4-Cl ₂ | C ₂ H ₅ | H | CO ₂ nC ₄ H ₉ | |
| 50 | 47 | 2,4-Cl ₂ | C ₂ H ₅ | H | CO ₂ nC ₁₂ H ₂₅ | 1,5198 |
| | 48 | 2,4-Cl ₂ | C ₂ H ₅ | H | CO ₂ CH ₂ Cl | |
| | 49 | 2,4-Cl ₂ | H | H | COOH | [147–150°C] |
| | 50 | 2,4-Cl ₂ | H | CH ₃ | CO ₂ H | [178–179°C] |
| | 51 | 2,4-Cl ₂ | C ₂ H ₅ | CH ₂ CO ₂ CH ₃ | CO ₂ CH ₃ | [82–84°C] |
| 55 | 52 | 2,4-Cl ₂ | C ₂ H ₅ | H | COCH ₃ | |
| | 53 | 2,4-Cl ₂ | C ₂ H ₅ | CH ₃ | COCH ₃ | |
| | 54 | 2,4-Cl ₂ | C ₂ H ₅ | H | CON(CH ₃) ₂ | [149–151°C] |
| | 55 | 2,4-Cl ₂ | C ₂ H ₅ | CH ₃ | CON(CH ₃) ₂ | [162–163°C] |
| | 56 | 2,4-Br ₂ | C ₂ H ₅ | CH ₃ | CO ₂ -n-C ₄ H ₉ | |
| 60 | 57 | 2-CF ₃ , 4-Cl | C ₂ H ₅ | CH ₃ | CO ₂ C ₂ H ₅ | |
| | 58 | 2-CF ₃ , 4-Cl | C ₂ H ₅ | CH ₃ | C ₆ H ₅ | |
| | 59 | 2,4-Br ₂ | C ₂ H ₅ | CH ₃ | CO ₂ -i-C ₄ H ₉ | |
| | 60 | 2-Cl, 4-CF ₃ | C ₂ H ₅ | CH ₃ | CO ₂ -i-C ₄ H ₉ | |
| | 61 | 2,4-Br ₂ | C ₂ H ₅ | H | CH(OC ₂ H ₅) ₂ | |
| 65 | 62 | 2,4-Cl ₂ | C ₂ H ₅ | –(CH ₂) ₄ – | | |
| | 63 | 2,4-Cl ₂ | C ₂ H ₅ | –(CH ₂) ₅ – | | |
| | 64 | 2,4-Cl ₂ | CH ₃ | H | CH ₃ | |

| Beisp. Nr. | (X) _n | R ¹ | R ² | R ³ | n _D ²⁰ [Schmp.] |
|------------|-------------------------------------|--|-------------------------------|---|---------------------------------------|
| 65 | 2,4-Cl ₂ | n-C ₆ H ₁₃ | C ₂ H ₅ | C ₃ H ₇ | 5 |
| 66 | 2,4-Cl ₂ | n-C ₄ H ₉ | C ₃ H ₇ | F | |
| 67 | 2,4-Cl ₂ | CH ₃ | H | cyclo-C ₆ H ₁₁ | |
| 68 | 2,4-Cl ₂ | CH ₃ | H | Cyclobutyl | |
| 69 | 2,4-Cl ₂ | CH ₃ | H | Cyclopropyl | |
| 70 | 2,4-Cl ₂ | CH ₃ | H | Cyclopentyl | 10 |
| 71 | 2,4-Cl ₂ | Cyclohexyl | CH ₃ | CH ₃ | |
| 72 | 2,4-Cl ₂ | CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₃ | H | C≡CH | |
| 73 | 2,4-Cl ₂ | i-C ₃ H ₇ | CH ₃ | CH ₂ CH=CH ₂ | |
| 74 | 2,4-Cl ₂ | C ₂ H ₅ | CH ₃ | CH ₂ C≡CH | |
| 75 | 2,4-F ₂ | CH ₃ | CH ₃ | CN | 15 |
| 76 | 2,4-F ₂ | C ₂ H ₅ | CH ₃ | CO ₂ CH ₃ | |
| 77 | 2,4-F ₂ | CH ₃ | CH ₃ | CF ₃ | |
| 78 | 2,5-Cl ₂ | C ₂ H ₅ | CH ₃ | CH ₂ Cl | |
| 79 | 2,5-Cl ₂ | C ₂ H ₅ | CH ₃ | CH ₂ OH | |
| 80 | 2,5-Cl ₂ | C ₂ H ₅ | CH ₃ | CH ₂ CN | 20 |
| 81 | 3,5-Cl ₂ | C ₂ H ₅ | CH ₃ | CH ₃ | |
| 82 | 3,4-(CF ₃) ₂ | CH ₃ | H | CF ₃ | |
| 83 | 3,4-F ₂ | CH ₃ | H | CH ₂ OH | |
| 84 | 3-F, 4-Cl | CH ₃ | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | |
| 85 | 3,4-Cl ₂ | CH ₃ | C ₂ H ₅ | CH ₂ CN | 25 |
| 86 | 3-CF ₃ , 4-F | CH ₃ | C ₂ H ₅ | CO ₂ CH ₃ | |
| 87 | 2,4,6-(Cl) ₃ | C ₃ H ₇ | H | CH ₃ | |
| 88 | 2,4,6-F ₃ | C ₂ H ₅ | H | CH ₃ | |
| 89 | 2-Cl, 4-CF ₃ , 6-Cl | CH ₃ | H | C ₆ H ₅ | |
| 90 | 2,4,5-Cl ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CO ₂ CH ₃ | 30 |
| 91 | 4-Cl | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | |
| 92 | 4-Cl | Si(CH ₃) ₃ | CH ₃ | CH ₃ | |
| 93 | 4-Cl | Si(C ₂ H ₅) ₃ | CH ₃ | C ₂ H ₅ | |
| 94 | 2,4-Cl ₂ | Si(CH ₃) ₃ | CH ₃ | C ₂ H ₅ | |
| 95 | 2,4-Cl ₂ | CH ₂ Si(CH ₃) ₂ | CH ₃ | C ₂ H ₅ | 35 |
| 96 | 2,4-Cl ₂ | CH ₂ Si(CH ₃) ₂ | CH ₃ | CO ₂ CH ₃ | |
| 97 | 2,3-Cl | Si(CH ₃) ₃ | CH ₃ | C ₂ H ₅ | |
| 98 | 2,3-Cl | Si(CH ₃) ₃ | CH ₃ | CON(CH ₃) ₂ | |
| 99 | 2,3-Cl | Si(CH ₃) ₃ | CH ₃ | 1,1,2,2-C ₂ F ₄ H | |
| 100 | 2,4-Cl ₂ | Si(C ₂ H ₅) ₃ | CH ₃ | CFHCF ₂ CF ₃ | 40 |

Beispiel 1

Weizen und Gerste wurden im Gewächshaus in Plastiktöpfen bis zum 3- bis 4-Blattstadium herangezogen und dann mit erfindungsgemäßen Safener-Verbindungen und Herbiziden im Nachaufverfahren behandelt. Die Herbizide und die Verbindungen der Formel (I) wurden dabei in Form wäßriger Suspensionen bzw. Emulsionen mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 800 l/ha ausgebracht. 3 bis 4 Wochen nach der Behandlung wurden die Pflanzen visuell auf jede Art von Schädigung durch die ausgebrachten Herbizide bonitiert, wobei insbesondere das Ausmaß der anhaltenden Wachstumshemmung berücksichtigt wurde. Der Grad der Schädigung bzw. die Safener-Wirkung von Verbindungen der Formel (I) alleine bzw. in Kombination mit Herbiziden wurde in % Schädigung bestimmt.

Die Ergebnisse zeigen (vgl. Tabelle 2), daß die erfindungsgemäßen Verbindungen starke Herbizidschäden an Kulturpflanzen effektiv reduzieren können.

Selbst bei starken Überdosierungen eines Herbizids wie Fenoxaprop-ethyl werden bei Kulturpflanzen auftretende schwere Schädigungen deutlich reduziert, und geringere Schäden völlig aufgehoben. Mischungen aus Herbiziden und erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich deshalb in vorteilhafter Weise zur selektiven Unkrautbekämpfung in Getreidekulturen.

Tabelle 2

Safenerwirkung im Nachaufverfahren

| | Verbindungen Herbizid + Beispiel-Nr. | Dosis (kg a.i./ha) | Schädigung in % bei | |
|----|--|-----------------------|---------------------|------|
| | | | TRAE | HOVU |
| 5 | | | | |
| 10 | H | 2,0 | 70 | — |
| | | 0,2 | — | 80 |
| | H + 2 | 2,0 + 1,25 | 30 | — |
| | | 0,2 + 1,25 | — | 50 |
| 15 | H + 6 | 2,0 + 1,25 | — | — |
| | | 0,2 + 1,25 | — | 20 |
| | H + 7 | 2,0 + 1,25 | — | — |
| | | 0,2 + 1,25 | — | 30 |
| 20 | H + 8 | 2,0 + 1,25 | — | — |
| | | 0,2 + 1,25 | — | 35 |
| | H + 13 | 2,0 + 1,25 | 20 | — |
| | | 0,2 + 1,25 | — | 30 |
| 25 | H + 16 | 2,0 + 1,25 | 10 | — |
| | | 0,2 + 1,25 | — | 10 |
| | H + 17 | 2,0 + 1,25 | — | — |
| | | 0,2 + 1,25 | — | 35 |
| 30 | H + 25 | 2,0 + 1,25 | — | — |
| | | 0,2 + 1,25 | — | 20 |
| | H + 29 | 2,0 + 1,25 | 40 | — |
| | | 0,2 + 1,25 | — | 40 |
| 35 | H + 30 | 2,0 + 1,25 | 40 | — |
| | | 0,2 + 1,25 | — | 30 |
| | H + 45 | 2,0 + 1,25 | 20 | — |
| | | 0,2 + 1,25 | — | 27 |
| 40 | H + 47 | 2,0 + 1,25 | — | — |
| | | 0,2 + 1,25 | — | 27 |
| | H + 49 | 2,0 + 1,25 | 20 | — |
| | | 0,2 + 1,25 | — | 45 |
| 45 | H + 52 | 2,0 + 1,25 | — | — |
| | | 0,2 + 1,25 | — | 17 |
| | H + 62 | 2,0 + 1,25 | — | — |
| | | 0,2 + 1,25 | — | 30 |

Abkürzungen:

Beispiel-Nr. = Nummer des Herstellungsbeispiels aus Teil B
(siehe Beispiele 1 bis 4 und Tabelle 1)

H = Fenoxaprop-ethyl

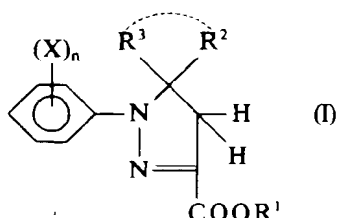
TRAE = Triticum aestivum (Weizen)

HOVU = Hordeum vulgare (Gerste)

a.i. = aktive Substanz; auf reinen Wirkstoff bezogen

Patentansprüche

1. Kulturpflanzenschützende Mittel, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Verbindungen der Formel (I)



worin

X unabhängig voneinander Halogen oder Halogenalkyl,

n eine ganze Zahl von 1 bis 3,

R¹ Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Trialkylsilyl, Trialkylsilylmethyl oder Alkyloxyalkyl,

R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, C₃—C₆-Cycloalkyl, Alkenyl, Alkynyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyl, Alkylaminocarbonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Halogen oder Cyano bedeuten, wobei die Reste R² und R³ mit dem 5-C-Atom des Pyrazolins einen Ring bilden können, enthalten.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

X unabhängig voneinander Halogen oder C₁—C₄-Halogenalkyl,

n eine ganze Zahl von 1 bis 3,

R¹ C₁—C₆-Alkyl, C₃—C₆-Cycloalkyl, Tri-(C₁—C₄-alkyl)-silyl, Tri-(C₁—C₄-alkyl)silylmethyl oder (C₁—C₆-Alkyloxy)-C₁—C₆-alkyl,

R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁—C₆-Alkyl, C₂—C₆-Alkenyl, C₂—C₆-Alkynyl, C₃—C₆-Cycloalkyl, C₁—C₆-Halogenalkyl, Mono- oder Di-(C₁—C₄-Alkoxy)-C₁—C₄-alkyl, C₁—C₆-Hydroxyalkyl, (C₁—C₆-Alkyl)carbonyl, Mono- oder Di-(C₁—C₄-alkyl)amino-carbonyl, Cyano, Halogen, (C₁—C₁₂-Alkyl)-oxycarbonyl, Phenyl oder Phenyl, das durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Alkoxy oder Cyano substituiert ist, bedeuten.

3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß

X unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom oder Trifluormethyl,

n 2 oder 3,

R¹ C₁—C₄-Alkyl oder (C₁—C₄-Alkoxy)-C₁—C₄-alkyl,

R² Wasserstoff, C₁—C₄-Alkyl, C₂—C₄-Alkenyl,

R³ C₁—C₄-Alkyl, C₃—C₄-Alkenyl, C₂—C₄-Alkynyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, Mono- oder Di-(C₁—C₄-Alkoxy)-C₁—C₄-alkyl, C₁—C₄-Hydroxyalkyl, Mono- oder Di-(C₁—C₄-Alkyl)-aminocarbonyl, Cyano, (C₁—C₁₂-Alkyloxy)-carbonyl, Phenyl oder Phenyl, das ein- oder mehrfach durch Halogen, substituiert ist, bedeuten.

4. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß

X unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom oder Trifluormethyl,

n 2 oder 3,

R² Wasserstoff, C₁—C₄-Alkyl, C₂—C₄-Alkenyl oder C₂—C₄-Alkynyl,

R³ C₁—C₄-Alkyl, das unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Halogen substituiert ist, (C₁—C₁₂-Alkyl)oxycarbonyl oder Cyano bedeuten.

5. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Verbindung der Formel (I) nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 und inerte Zusatzstoffe enthalten.

6. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich ein Herbizid enthalten.

7. Verbindungen der in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 definierten Formel (I), dadurch gekennzeichnet, daß

R¹ Cycloalkyl, Trialkylsilyl, Trimethylsilylmethyl oder Alkyloxyalkyl bedeutet und

X, n und R² und R³ die definierte Bedeutung haben oder

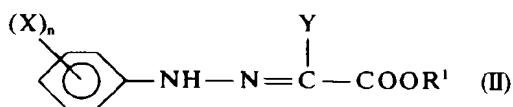
n 2 oder 3 bedeutet und

X, R¹, R² und R³ die definierte Bedeutung haben.

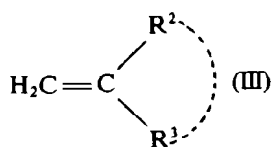
8. Verbindungen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß (X)_n zwei Reste aus den Gruppen Halogen und C₁—C₄-Halogenalkyl bedeuten.

9. Verbindungen nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß (X)_n 2,4-Cl₂, 2,4-F₂, 2,4-Br₂, 2-Cl-4-F, 2-F-4-Cl, 2,4-(CF₃)₂, 2-CF₃-4-Cl, 2-Cl-4-CF₃, 2-F-4-CF₃, 2-CF₃-4-F, 2-CF₃-4-Br oder 2-Br-4-CF₃ bedeuten.

10. Verfahren zur Herstellung einer nach Anspruch 7 definierten Verbindung der Formel (I), dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel (II),



worin Y für Chlor oder Brom steht und (X)_n und R¹ die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit Olefinen der Formel (III)



worin R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, C₃–C₆-Cycloalkyl, Alkenyl, Alkinyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyl, Alkylaminocarbonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Halogen oder Cyano bedeuten, wobei die Reste R² und R³ und das 2-C-Atom des Olefins einen Ring bilden können, enthalten.

11. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen in Nutzpflanzenkulturen, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Herbizid in Kombination mit nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 definierten Verbindungen der Formel (I) auf die Pflanzen, Pflanzensamen oder die Anbaufläche appliziert.

12. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen in Nutzpflanzenkulturen, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Herbizid in Kombination mit nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 9 definierten Verbindungen der Formel (I) auf die Pflanzen, Pflanzensamen oder die Anbaufläche appliziert.

13. Verwendung von nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 definierten Verbindungen der Formel (I) zum Schutz vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Herbiziden.